



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

---

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1940, 14(3): 131-142

ISSUE DATE:

1940-06-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46230>

RIGHT:

## 抄

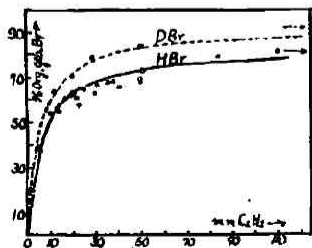
## 録

32. Br による熱中性子捕獲の際の化学過程、  
活性 Br と  $C_2H_2$  の反応H. Suess, Z. Physik. Chem. [B], 45,  
297~322 (1940).

化学反応に必要な活性化熱を與へる新しい方法として、ニウトロンの原子核による捕獲の核過程を利用した研究である。

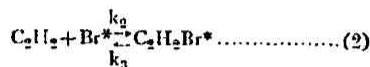
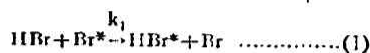
実験法は五立入のガラス反応器の中央にパラフィン油に浸した中性子源 (40mgm Ra+Be) を置き、反応器中に今被験の  $C_2H_5Br$  (82 mmHg) と  $HBr$  (或は  $DBr$ ) と  $C_2H_2$  を入れて、熱中性子を 45 分間照射する。後中性子源を取り、反應物を少量の水に取り出すと、 $HBr$  は全部水に溶け、 $C_2H_5Br$  は水に溶けないから、水相と有機相の二相に分れる。此の二相に就いて放射能を Geiger-Müller の計数管で數へる。

最初  $C_2H_5Br$  と  $HBr$  とのみで中性子を照射すると、有機相には活性  $Br^*$  は全くなく、中性子捕獲によつて活性になつた  $Br^*$  は  $C_2H_5Br$  から全部解離して  $HBr$  の方に移つた事が解つた。次に  $C_2H_2$  を加へておくと、有機相と水相は共に活性となるから、 $Br^*$  は  $C_2H_2$  と反應する事が解る。 $C_2H_2$  に  $Br^*$  の添加せられる割合は  $C_2H_2$  の分壓と共に増大するが、 $HBr$  の分壓には關しない、温度の影響は殆どない、又不純物として過量の  $H_2$  や  $CO_2$  を加へても變りない、又中性子の照射時間にも關せず、反應器の兩端内部に 1000 volt の電壓を加へても影響がない。然し  $HBr$  の代りに  $DBr$  をもつてすると、此の  $C_2H_2$  の  $Br^*$  添加反應は著しく増大した。(圖参照)



以上の實驗結果を考察するに、先づ  $C_2H_5Br$  は中性子の捕獲によつて、 $C-Br$  結合は全部切れる事が

解つた。此れは  $Br$  に中性子が入つた時に  $\gamma$  線が出るが此の  $\gamma$  線量子によるコムプトン電子の反跳エネルギー (數千 kgm cal) の一部が、 $C-Br$  結合に交附された爲めと思はれる。かくて生成した活性  $Br^*$  は次の反應を起す。



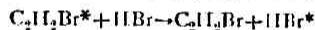
$C_2H_5Br^* + HBr \xrightarrow{k_4} C_2H_5Br + H$  od.  $C_2H_5Br^* + Br \xrightarrow{k_5} C_2H_5Br + Br$   
此等の式から (詳細省略)

$$\frac{S^*}{HBr^*} = \frac{k_2 k_4 [C_2H_2]}{k_1 (k_3 + k_4 [HBr])}$$

$S^*$  = 有機結合活性  $Br^*$  の濃度

此の式は觀測した有機相と水相の活性度の比  $\frac{S^*}{HBr^*}$

と、 $C_2H_2$  と  $HBr$  の分壓の變化との關係を示してゐる。 $\frac{S^*}{HBr^*}$  が  $C_2H_2$  の分壓の増加と共に  $\infty$  進行かない事から、次の反應を考量しなければならない。

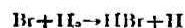


此の式を補正すると、結局  $\frac{S^*}{HBr^*}$  の比は

$$\frac{S^*}{HBr^*} = \frac{a [C_2H_2]}{b + c [C_2H_2]}$$

$DBr$  の方が  $HBr$  の時より  $\frac{S^*}{HBr^*}$  が増大したのは

上の反應に於いて、兩元素化合物の零度エネルギーの差によつて  $DBr$  の方が遅かつた爲めと解される。上述の理論から、(1) は (2) より約百倍遅い速度を持つ事が解る。 $H_2$  の影響の無かつた事は次の反應が此の際起らなかつた事を示す。



此の反應は光化學反應にて得た活性化熱は 17.64 kcal (立體因子=0.2) で、此の際、核過程が交附するエネルギーは此の活性化熱を與へるに、はるかに過大であつたにもかかわらず、反應が進行しなかつたのは、中性子捕獲の核過程の如き巨大なエネルギーが活性化熱に交附される時には反應の立體因子が再び減少するものとすれば説明され得る。

續いて著者は (2)  $HBr$ ,  $DBr$  に中性子捕獲、(3)  $H^{80}Br^* (4.5Si) \rightarrow H^{80}Br (18min)$  の核異性化、(4)  $^{80}Br^2$

の光化学解離等に於ける  $C_2H_2$  の臭素化を研究して、何れの場合も活性 Br 原子又はイオンが生成して  $C_2H_2$  と反応するが、其の反応性は定性的に等しい。著者は更に以上の各場合、活性 Br の生成機構を論じ、夫々其の機構を異にするが、 $C_2H_2Br$  と、(3) の場合は Br イオンが生じ、(2)、(4) の場合は Br 原子を生ずる事が考へられるが、イオンを生ずる場合も 1000 volt の電圧の影響が無かつた事から、電極に到達する迄に、又  $C_2H_2$  と反応する迄に此のイオンは電荷を失ひ、中性 Br 原子として振舞ふ物と考へてゐる。

(仲田)

### 33. $HBr^*$ と $Br_2$ との氣相交換反應

L. C. Liberatori and E. O. Wiig,

*J. Chem. Phys.* 8, 165~70 (1940).

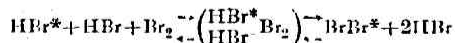
熱及び光化学臭素原子交換反應を其の放射能を測定して動力的に研究する事が目的であつたが、速度が餘り速いので、此れは失敗に終つたが、反應機構に關して興味ある結果を得た。

實驗方法はサイクロトロンでプロトンを Se に衝撃せしめて得た放射性  $HBr^*$  を  $Br_2$  と 600cc. フラスコ中で反應せしめ、後  $Br_2$  と  $HBr$  を別々に NaOH に吸収せしめ、Br を AgBr として完全に沈澱。此の二つの沈澱物の放射能を電離箱で測定して比較された。



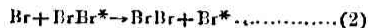
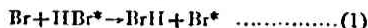
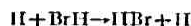
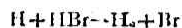
實驗の結果、交換反應は反應器壁の七倍の増加並びに  $O_2$  の混入に依つて影響が無く、平衡は2分間で完全ではないが、殆んど達した。電離箱の振れと減衰法則から反應中、放射性 Br は  $3.5 \times 10^9$  出来、 $\beta$  粒子と  $\gamma$  線の内部變換電子に依る電離に依るイオン對は  $3.15 \times 10^9$  生成する事が解つた。

それで、反應は先づ次の様に Lind の cluster theory に従つて起るとすれば、(三個の分子中一つはイオンとす)。



計算結果、實測の速度の方が  $10^{12}$  倍速い事になり、到底 Cluster の假定によつて説明されぬ事になった。そこで交換の速い事から、Eyring, Hirschfelder & Taylor が前に  $\alpha$  粒子の作用に就いて論議 (本誌14巻1軒屋代氏紹介) したと近似的に同様に、H と Br 原子の生成に依つて連鎖反應に進む事が考へられ

る。H 原子は Br 原子を作る役割あるのみなれ共、Br 原子は (1) (2) の反應を起す。



著者は此の實驗中 Br, H 原子生成に四つの場合を指摘してゐるが、 $\beta$  粒子によるイオン對の中和と分子の勵起による生成が最も優勢で、交換平衡は皆ての  $Br^*$  原子を遊離する事に依つて到達し、(1) (2) の反應は活性化熱が零で、H, Br 原子は全然再結合に依つて失はれないと假定して、Eyring 等の  $\alpha$  粒子の時と同様此の場合  $\beta$  粒子に就いて計算すると、實驗値と恐る可き一致を示した。尙此の交換が次の様に直接交換を起したのではない事は、此の反應であると



器壁に於いて起るとするも、活性化熱は觀測した速度を説明するには、餘り大き過ぎる事になる。

(仲田)

### 34. 放射性異性體間の變換による化學活性

John E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*

62, 256~61 (1940).

出来たての放射性 Br は  $Br^{80}$  (4.4 hr.),  $Br^{80}$  (18 min.)  $Br^{82}$  (34 hr.) を含む。 $Br^{80}$  (4.4 hr.) は核エネルギーを失つて  $Br^{82}$  (18 min) になる。この變換エネルギーの 70% は  $\gamma$  線として放出され、残りは conversion electron を出すに用ひられる。この變換が t-butyl bromide の加水分解、bromate ion の破壊、ethyl dibromide の分解等を activate する能力を有する事は既に知られて居る所で、かゝる現象の説明には従来  $\gamma$  線或は conversion electron の放出による recoil energy の  $Br^{80}$  (18 min) に與へられたものによるとされてゐた。この研究に於て、 $Br^{80}$  (18 min) が活性種である事は、上述の實驗と一致するが、計算の結果は變換の際、かゝる conversion electron の放出を伴ふ electronic rearrangement が活性化に充分なエネルギーを與へるものと考へる。

Ra-Be source からの中性子照射によつて放射能を得た ethylene Bromide から精製された Br と矢張り精製された  $CCl_4$  を所定時間混合し其れを 20%

KI 溶液で抽出する。未抽出の  $\text{CCl}_4$ -Br 溶液と、抽出液と、残液の  $\text{CCl}_4$  の三つにつき Geiger-Müller 計数管を用ひ其等の放射能を調べる。

以上の如き実験の結果、 $\text{CCl}_4$  に入つた放射能の衰減曲線は 18 min half life の放射能としての計算による曲線と一致する。又  $\text{CCl}_4$  と  $\text{Br}_2$  との接觸時間による放射能の増加は 4.4 hr-18 min の放射能の理論的增加曲線と一致して来る。尙一定時間後に抽出した溶液の放射能は抽出直後は増加するが、やがて最大を経て 4.4 hr の衰減曲線 となつて来る。この事は抽出された  $\text{Br}_2$  が平衡量より  $\text{Br}^{80}$  (18 min) を少く含む、即ち  $\text{Br}^{80}$  (18 min) の幾分かが  $\text{CCl}_4$  と反応したと考へられる。Br (18 mins) が 37%  $\text{CCl}_4$  と反応したとする時の抽出液の放射能曲線が実験と合つて来る。何れの場合も著者は其の使用せる計数管の性質上、 $\text{Br}^{80}$  (18 min)  $\rightarrow$   $\text{Kr}^{80}$  の際に放出される  $\beta$  線のみ殆んど count されるとしてゐる。

更にこの反応の温度による影響を見たが固相では液相の場合の三分の一の能率であり、これは 相の影響で、温度自體の影響は殆んどない事が分つた。即ち變換の際 Br 原子に與へられるエネルギーは化學反應を起すに必要な活性化エネルギーよりずつと過剰であるものと考へられる。

この活性化の機構に關しては前述の如く recoil energy 説があつた。Valley, McCreary は conversion electron と  $\gamma$ -ray の upper energy は夫々 47.2 Kev., 48.9 Kev. と決定した。47.2 Kev の電子放出から  $\text{Br}_2$  に與へられる recoil energy は 3.7 Kcal/mol であり 48.9 Kcal の  $\gamma$ -ray からののは 0.2 Kcal/mol である。これは普通には互に inert な  $\text{Br}_2$  と  $\text{CCl}_4$  との反應を起すには不十分である。conversion electron を放出するとき Br 原子は electronic rearrangement をする事が、X 線及び Auger electron の研究から與へられて居る。かゝる rearrangement は容易に  $\text{Br}_2$  分子或は原子、イオン等を活性状態になし得る。Siday によれば  $\text{Br}^{80}$  (4.4 hr)  $\rightarrow$   $\text{Br}^{80}$  (18 min) 變換中 0.3 fraction が conversion electron を放出すると云ふ事であり、これは前述の 37% 反應したと考へた事と一致する。

(屋代)

## 35. 有極性液體の透電恒數

J. N. Wilson, *Chem. Rev.*, 25,

377~406 (1939).

氣體の透電的性質は Langevin Debye の式 (1) によつてうまく説明される。

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \left( a_i + \frac{\mu_i^2}{3kT} \right) \dots\dots\dots (1)$$

茲に  $\epsilon$  は氣體の透電恒數、 $N_i$  は 氣體 1cc. 中に含まれてゐる 第  $i$  種の分子の數、 $a_i$ ,  $\mu_i$  は夫々第  $i$  種分子の平均の分極度及び双極子能率、 $\pi$  は圓周率、 $k$  は Boltzmann の恒數、 $T$  は絶對溫度を表はす。

(1) 式は氣體の他に無極性液體にも當嵌り、(勿論此の場合  $\mu_i = 0$ ) 又、無極性液體に有極性物質を溶かした極めて稀薄溶液から求めた。有極性物質の双極子能率は、同一物質の氣體状態から求めたものと一致する。溶液が濃厚な場合、或は有極性の純液體には、(1) 式が全然通用出来ない。

有極性の液體や溶液に對して色々の實驗式が W. D. Kumler, J. Wyman, A. E. van Arkel, 及び J. L. Snoek 等に依つて提出され P. Debye 及び R. H. Fowler は有極性液體分子の迴轉制限説を立てた。然し何れも適用範圍が餘り廣くなく且つ (1) 式を導くに當つて考へられた Clausius Mossotti の内部電場を有極性液體の場合にも大した修正なしに用ひようとする所に理論的な難點がある。斯様な點を考慮してより合理的な取扱をしたのが L. Onsager や J. G. Kirkwood の理論式である。

例へば等方性の有極性純液體に關する。Onsager の式は

$$\frac{(\epsilon-n^2)(2\epsilon+n^2)}{\epsilon(n^2+2)} = \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} \dots\dots\dots (2)$$

茲に  $\epsilon$  は液體の透電恒數、 $n$  は液體の屈折率、 $\mu$  は液體分子の双極子能率、 $N$  は 液體 1cc. 中の分子の數、 $\pi$ ,  $k$ ,  $T$  は (1) 式の場合と同じ意味を有する。

種々の有極性液體に就き、(2) による  $\mu$  の計算値  $\mu_{calc}$  と 氣體状態より求めた  $\mu_{gas}$  及び無極性溶媒を用ひて溶液法で求めた  $\mu_{solu}$  を比較の爲次の表に掲げてみる。

	$\mu_{calc}$	$\mu_{gas}$	$\mu_{solu}$
Nitrobenzene	4.2	4.2	3.9~4.1
Nitromethane	3.7	3.4	3.0~3.1
Aniline	1.5	1.5	1.5~1.6

Acetone	3.0~3.1	2.8	2.7~2.8
Water	3.0~3.1	1.8	1.7~2.0
Ethylalcohol	2.8~3.1	1.7	1.7
Methylchloride	1.8	1.8	1.6~1.8
Bromobenzene	1.6~1.5	1.7	1.5~1.8
Acetonitrile	3.6	3.9	3.1~3.5

上表より解る如く、多くの場合に於て大體  $\mu$  の満足すべき一致が見られてゐる。

若し (2) 式を有極性分子の光學的異方性の影響をも含む様に訂正したならば、理論的により完全なものとなり、 $\mu_{calc}$  と  $\mu_{gas}$  との値の比較から有極性液体分子の適合性を、定性的に論ずることが出来ると著者は述べてゐる。此の場合の訂正式は(2)式に對照して次の如く與へられる。

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon} \cdot \frac{3(n^2-1)}{2\epsilon+n^2} = \frac{4\pi N}{9kT} \mu^2 \frac{(2\epsilon+1)(n_1^2+2)^2}{(2\epsilon+n_1^2)^2} \dots (3)$$

但し  $n$  は平均の屈折率、 $n_1$  は  $\mu$  の方向に於ける屈折率を表はす。(山北)

### 36. NO と NO<sub>2</sub>\* 間の酸素交換反応

E. Leifer, *J. Chem. Phys.*, 8, 301~303 (1940).

N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の構造は未だ充分に判つてゐないが、NO と NO<sub>2</sub> が結合して N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が出来る時にその間の結合手の位置は NO<sub>2</sub> の何れかの酸素と NO の酸素の間にあることはその電子的な構造を考へて推論出来る。酸素の同位元素を用ひて次の反応を行ひ N<sup>14</sup>O + N<sup>15</sup>O<sub>2</sub> = N<sup>15</sup>O + N<sup>14</sup>O<sub>2</sub>。これより上の推論が妥當なことが判つた。この反応は Urey 及び Greiff の方法により分光學的數値よりその平衡恒數  $K_{cal} = 0.967$  (298.1 K) であることが計算より知られてゐる。

容積 125 ml の反応管を -35°C にクロハホルムを用ひて冷却し、その中に NO<sub>2</sub> (N<sup>15</sup>を含む) を一定量だけ入れこれに NO を加へて全量を 2.5 割 Hg とする。反応速度が非常に大で 15 秒以内に平衡に達するので比較的遅い瓦斯擴散速度による誤差をなくする様に装置の工夫をした。15 秒後反応管は排氣装置によつて排氣され -118°C に保つたトラップにより N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を定量的に分別し、過剰の NO を液体酸素に凝したトラップにより捕集しこれを Bleakney 型の質量分光器にかけてその同位元素の比を分析する。實驗の結果として平衡恒數は實驗的に 0.96

±0.02 が得られ 分光學的に得られたものとはよく一致する。この事實から同位元素の交換反應は先づが N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成しこれが分解によつておこる。酸素原子が酸素原子に橋渡しをすると考へるとよく説明出来る。この反應は反應速度大なる爲動力學的には説明出来ぬが反應速度の下限は  $k = 10^6$  cc moles<sup>-1</sup> second<sup>-1</sup> at -35°C total pressure 2.5 cmHg である。

反應速度がかく低温に於てきへ大であることから N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成の活性化熱は非常に小さくて多分 1kcal 以下と考へねばならぬ。奇數個の電子を有する兩奇分子間の結合には殆んど活性化エネルギーを要しない様に思はれる。

固体 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と NO と反應の結果から固体 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は不安定でその組成と平衡してのみ存在し得ることが判つた。(石川)

### 37. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> と D<sub>2</sub> との交換反應

A. Farkas, *Trans. Farad. Soc.*, 36, 522~7 (1940).

A. Farkas と L. Farkas は昨年 n-hexane, Cyclohexane が Pt-Pt Catalyst によつて D<sub>2</sub> と水素原子の交換反應を行ふ研究を發表した。この報告に於ても前同様の装置を用ひて Propane, Butane について交換反應を試みた結果から、是等飽和 H, C, の交換機構に對して論じてゐる。種々の條件の下で反應を起こさせ、其れを時間 (t) に對する D-content in heavy hydrogen (D<sub>1</sub>) の曲線で表はし居る。是等の結果、butane, propane 何れでも一分子中のすべての H 原子が交換にあづからうと假定した時實驗的及び理論的に得た distribution ratio は良く一致を示し、この假定の正しい事を認めさせる。

かかる反應は次式を満足して進行する。

$$D_t - D_\infty = (D_0 - D_\infty) e^{-kt} \text{ 即ち } \log \frac{D_t - D_\infty}{D_0 - D_\infty} \text{ を } t \text{ に}$$

對して plot すると直線を得、これから反應の Half period と見掛上の活性化熱が計算される。即ち butane では 26°~40°C で 26 kcal のが 77°~95°C では 11 kcal に下る。又 propane の活性化エネルギーは 12~9 kcal となる。

以上の結果をまとめて夫々の H, C. につき比較すると、propane の交換速度は 26°~95° の butane のそれに、及び 27°C に於ける ethane のそれに匹敵する。又 butane の交換速度は 26°~97° の範

附では propane のより 4 倍早く, propane の 夫れは ethane より 36 倍早い事が分つた. この事は Pt-Pt Catalyst に於ける 交換速度は  $C_2H_6 < C_3H_8 < C_4H_{10}$  と増加する事を示し, この Series は hexane に對す Farkas の實驗及び, Taylor 達の得た  $CH_4 < C_2H_6 < C_3H_8$  (on Ni-Kieselgur Catalyst) の series, 更に是等の H.C. の一般的な安定度とよく一致する. この様な飽和 H.C. の交換反應では associative mechanism は考へられぬから, 最も簡単な機構として次の如きを dissociative mechanism 考へる



Twigg は Ni Catalyst 上の propene, butene の水素化反應及び交換反應に於て associative mechanism によつてのみ説明されるとしたが, この實驗例では夫れは成立しない事になる. (原代)

### 38. アルキル基によるエチレンの重合

J. C. Junger and L. M. Veddanapalli,

Trans. Farad. Soc., 36, 483~93 (1940).

メチル, エチル, n- 及び i-プロピル沃化物の Hg の存在に於ける光分解により生ずるアルキル基によるエチレンの重合反應に就いて實驗を行つた.

エチレンの一定壓に對して, 反應の收量(壓力變化/沃化物の壓)はメチル, エチル, n- 及び i-プロピル沃化物の順に減少する. 又任意の基に對しては收量は沃化物の壓の減少と共に増すが, 沃化物が約 2 cm なる低壓に至つて極限値に達する. 此の事は沃化物の壓が大なる時, 生じた基はエチレンと反應する以外に, 相互の間での結合が大となる事を示す. 245°, 200°, 130°C に於ける結果は温度による影響が殆どない. 光の強度が大となると收量が減少する. 沃化メチル, n- 沃化プロピルの壓を 2 cm としてエチレンの壓の増加は收量を増加する.

沃化アルキルは光分解によりアルキル基を生ずるがその濃度は小さい. 之を大ならしめるために Hg を添加する.



half-reaction の時間はメチル, エチル, n- 及び i-プロピルの順で減少するが, 之は(2)なる反應はその立體因子によりエチルよりもメチルの方が速いため

ある.

實驗結果より考へて, 重合體はエチレン分子が二分子反應により速続的に基に結合したものである. 此の反應の一段階の速度恒数を

$$k_n = f_n Z_n e^{-E_n/RT}$$

とする.  $Z_n e^{-E_n/RT}$  は反應を起すに充分なエネルギーを有する衝突の数,  $f$  は立體因子である. 上述の如く收量に極限値の存在する事は, エチレンが n 番目迄は附加するが n+1 番目以上の反應が起らない事を示す. 衝突数及び活性化エネルギーは, 實驗結果より考へてあまり變らないと思はれるが,  $f$  は基が複雑になると共に著しく減少するから, エチレン附加の最後の段階を決定するのは立體因子である.

基の消失に就いては



が考へられるが, 反應生成物には水素を認めず, 従つて III は除外される. I, II の反應は多くの研究者達の研究結果からも起り得る事が考へられるが, I は基の濃度が小なる時, II は大なる時, 而して中間の濃度の場合は I, II が共に起る. (長谷川)

### 39. アセトアルデハイドの高温光分解の研究

D. G. Grahame and G. K. Rollefson,

J. Chem. Phys., 8, 98~105 (1940).

著者等が偶然 Leermaker の高温に於けるアセトアルデハイド光分解の實驗を繰返した處, 不一致の點を見出したので, 之を確めるために實驗を行つたのである. 實驗材料は不純物の除去に注意し, 温度の測定には出来るだけ正確を期した. 反應は副反應を避けるため最初の數%の變化だけを取つたが, それでも幾分重合が起つて居る様に思はれた. 反應生成物は分析により定めた.

$\tau_d$  を CO の出来る量子生成率とすると, 30°C に於て 3130 Å, 2652 Å の光を用ひた場合に夫々

$$\tau_d = 0.17 + 0.25 \cdot 10^{-6} I_{abs}^{-1/2}$$

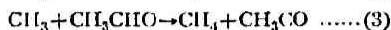
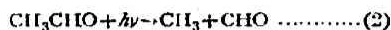
$$\tau_d = 0.63 + 0.445 \cdot 10^{-6} I_{abs}^{-1/2}$$

$$+ 0.016 [CH_3CHO] I_{abs}^{-1/2}$$

である. 第二式の最終項は高温に於て重要な項であるが, 低温ではアセチル及フオルミル基が安定性を



増すため、アルデヒドの普通の濃度では微小である。上の式を與へるものとして次の機構が考へられる。



之より

$$r_d = k_1 + k_2 + k_3 k_2^{\frac{1}{2}} k_5^{-\frac{1}{2}} I_{\text{abs}}^{-\frac{1}{2}}$$

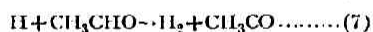
此の機構では(4)が速度決定段階となつて居る。

高温(約300°~100°)に於て 3130 Å の場合には Leermaker の式が成立つ。

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_1 I_{\text{abs}} + k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}] [I_{\text{abs}}]^{\frac{1}{2}}$$

$k_1$  は無視し得られる程小さい。 $k_2$  は常数で  $\frac{1}{T}$  との関係より活性化熱 8.6 kcal を得た。高温に於けるアセトアルデヒド連鎖分解を誘発する事の出来るのはメチル及フォルミル基であると考へられるが、後者は生命が短く、結局連鎖切断段階はメチル基の反応である様に思はれる。之が二分子反応であるならば、速度はアルデヒド濃度の1乗に比例する筈であり、此の事は實驗と一致する。

斯く考へて高温光分解は(1)~(4)の外に



が考へられる。之は Rice & Herzfeld の熱分解の機構と殆ど同一である。此の機構より

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_1 I_{\text{abs}} + 2k_2 I_{\text{abs}} + \sqrt{\frac{1}{2}} k_3 k_2^{\frac{1}{2}} k_8^{-\frac{1}{2}} \times [\text{CH}_3\text{CHO}] I_{\text{abs}}^{\frac{1}{2}}$$

見掛上の活性化熱は

$$E_{\text{photo}} = E_3 - \frac{1}{2} E_8 = 8.6 \pm 0.3 \text{ kcal}$$

今熱分解に於ける第一段階が主として



であるとすると熱分解の速度は

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = 2k_9 [\text{CH}_3\text{CHO}] + \sqrt{\frac{1}{2}} k_3 k_2^{\frac{1}{2}} k_8^{-\frac{1}{2}} \times [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}}$$

見掛上の活性化熱は Letort により

$$E_{\text{therm}} = E_3 - \frac{1}{2} E_8 + \frac{1}{2} E_9 = 46.0 \pm 0.5 \text{ kcal}$$

$$\therefore 2(E_{\text{therm}} - E_{\text{photo}}) = E_9 = 74.8 \pm 1.6 \text{ kcal}$$

之は Rice & Johnston の得た値と一致しない。

2652 Å, 3303 Å で行つた時も同一の活性化熱を得たが、光が弱いため、自由基の再結合が器壁に於ても起る事が認められた。

アセトンとアセトアルデヒドの混合物の光分解の量子生成率から自由基の生成率を求めた結果、アセチル及フォルミル基は共にアセトアルデヒドの分解を誘発する事が出来るのを知つた。而してアセトンより自由基の出来る生成率は Gorin の値と一致する。

高温に於けるアセトアルデヒドの螢光を 3130 Å に於て測定の結果、此の螢光はアセチル基の再結合によるものではないか、又はかゝる基の生命が照射と観測の間の時間 (1/400 sec) より短いかの何れかであると云ふ決論に至つた。然し基の生命を獨立に知る事は出来ない。2652 Å では螢光は存在しないか、又は存在しても非常に微弱であると云はれて居るが、かゝる事實は上にアセトアルデヒド光分解に適用された様な機構に對して困難を提出するものである。

(長谷川)

#### 40. 重デエチルエーテル熱分解の動力學

J. G. Davoud and C. N. Hinshelwood,  
*Proc. Roy. Soc. [A]*, 174, 50~6 (1940).

著者等は曩にデエチルエーテルの熱分解に就いて發表したが(本誌 13, 抄録 54 (昭14)), 本報告に於ては重水素が重水素にて置換された重デエチルエーテルについて同様な實驗を行つて得た結果を前の結果と比較して見た。

輕エーテルの場合と同様、NO の添加は連鎖を抑制し、分解速度を減少せしめるが、連鎖反應の割合は輕エーテルの方が大である。連鎖反應の第一過程は重水素の置換には関係しないから、此の事は連鎖反應の後期過程が、置換により分子反應よりも著しく緩慢ならしめられることを示す。

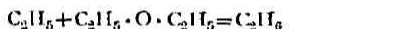
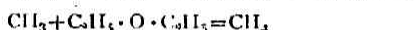
エーテルの初壓の反應速度に對する影響は、兩エーテルに對して殆ど同様であるが、重エーテルの場合はその影響は僅かに小さい。

生成するアルデヒドの最大値は兩エーテルに就いて殆ど等しい。即ちかゝる條件に於て、重水素の置換はアルデヒド及びエーテルに對して殆ど同じ程度だけ反應速度に變化を與へる。

NO が連鎖反応を抑制するのは、熱分解を作り、反応を進める様な錯根と NO とが結合するためであると説明されて来た。與へられた程度に連鎖反応を抑制するに要する NO の量は、兩エーテルに對し殆ど等しいが、重エーテルは極く僅か少くてよい。此の事は重エーテルの錯根の生命が少し長い事を意味する。

活性化エネルギーは從來提出されたものと異る。重エーテルは輕エーテルよりも数千カロリー大である。此の差は C-H 及び C-D 結合の零點エネルギーの差より考へられる値の数倍であつて、簡單には説明されないが、變化の過程の内部的複雑性のためであらうと考へられる。

全分解は分子反応 I, II と連鎖反応 1, 2, 3, 4 とより成る。



重水素の置換による影響の程度は 2 及び 4, 1 及び II, 3, 1 の順に小さくなる。

遂に Mitchell & Hinshelwood は低壓に於けるデエチルエーテルの熱分解に於て、水素を添加しても反應速度に影響のない事を認めた。然るに本實驗に於ては重水素の添加は輕及び重エーテルの分解を促進する事を見た。此の事はエネルギー交換に影響を與へる様な不明の要素が存在するのであらうと考へられるが、尙詳細なる研究を必要とする。(長谷川)

#### 41. 常磁性結晶上に於ける不均一系

##### パラオルト轉移

L. Farkas & L. Sandler, *J. Chem. Phys.*,  
8, 248-51 (1940).

65% のパラ水素を容積 27cc の反應管に入れ 3 瓦の  $CuSO_4$  を觸媒として用ひ、25°C に於けるパラオルト轉移を微傳導法 (Micro conductivity Method) に依つて測定する。  $U_t = U_0 e^{-kt}$  に従つて反應は進行する。  $U$  はパラ水素の濃度。この觸媒はグリーズに依つて被毒せられることはない。

$NiCl_2$  を觸媒として 25°C に於て用ふるも同様な結果を得るが反磁性體の  $ZnSO_4$  粉末では 6 日間経ても變化が起らない。

上と同様な條件に於ける重水素のオルト-パラ轉移は水素の場合よりも遅い。速度恒数の比は常磁性氣體の存在に於ける場合の比と同一である。重水素の轉移速度が遅いのは磁氣的モーメントが小さい爲で轉移の速度は轉移物質の核磁性モーメントの二乗に比例する。從來の低温に於ける不均一系觸媒作用はフアンデヤワール吸着層の轉移がこれに干與する分子の脱着速度を通じて轉移速度が測定せられたのに反し、この實驗では轉移絕對速度は常磁性體に衝突する分子の數及びそれが有する小なるパラオルト轉移確率に比例する。この轉移確率の研究には常溫に於ける衝突有効率の決定及び轉移速度の溫度による變化が問題になる。

ネオデウム の 酢酸鹽加水物の結晶中長さ  $1\mu$  のものを沈降により 1 瓦を得て、これによるパラ水素轉移反應の半減時間を測定の結果 5.4 分を得た。これを轉移半減時間理論式より得たる 260 分に比すると 45 倍早い。又結晶表面の  $Nd^{+++}$  の濃度より得た半減時間 160 分よりも早い。この事實より水素分子が觸媒表面と作用する時間  $\theta$  が單なる衝突時間  $10^{-10}$  秒よりも大であると考へられ  $\theta > 2J/h$  にては轉移確率の増加は止むと云ふ理論的な結果とは逆に  $\theta$  に比例してその確率は増加するものと思はれる。  $J$  は分子の慣性能率。従つて  $H_2, D_2$  原子の結晶表面に於ける轉移確率は 50 倍になる。結晶表面に於ける水素分子の數は氣相の 50 倍の稠密なることを示し、吸着熱  $Q$  は  $eQ/RT=50$  より  $Q=2.4$  kcal を得る。

半減時間と溫度の關係をネオデウム鹽に就て見るに 0°C 附近で時間が極少になる。又パラ水素の半減時間とオルト重水素の半減時間の比は 0°C 以上にては略一定で 11 を示し、その溫度以下では減少する。これは零度以下の反應速度決定因子は水素或は重水素の脱着速度であり、零度以上では吸着時間が短くなるので轉移速度が決定段階になる。轉移速度は表面の吸着量即ち  $\exp(-Q/RT)$  に比例する。實驗から 50°C の變化は轉移速度を半分にする。故に

$\exp [Q(R/T - R/(T+50))] = 2 \quad Q = R \ln 2 (0.00057)$   
 $\sim 2.4$  kcal さまの吸着熱と一致する。この方法によると極めて少量の吸着が測定出来るし、他の吸着ガスが存在する面積及び吸着なき面積の兩方が測定出来る。(石川)



## 42. 擴散と不均一系反應

D. A. Frank-Kamenetzky, *Acta Physicochim.*,  
12, 9~12 (1940).

今眞の表面反應の速度が表面に於ける反應物質の濃度  $c$  の函數であるとする。

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = f(c) \quad \dots\dots\dots(1)$$

である。 $\frac{dn}{dt}$  は單位時間に單位表面に反應する物質の量である。今反應容器内の反應物質の濃度を  $c$  とすると、擴散によつて單位時間に單位表面に供給される物質の量は、

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = \frac{D}{\lambda} (c - c_s) \quad \dots\dots\dots(2)$$

にて表はされる。茲に  $D$  は其時の擴散の係數であり、 $\lambda$  は反應系の geometry に關係するもので長さのディメンションを有するものである。

$\left(\frac{dn}{dt}\right)$  と  $\left(\frac{dn}{dt}\right)'$  とは反應の極初期に於いてのみ相違するものであつて  $\left(\frac{dn}{dt}\right) = \left(\frac{dn}{dt}\right)'$  の状態には非常に早く到達するものと考へられる。斯る状態の  $c$  は

$$f(c) = \frac{D}{\lambda} (c - c_s) \quad \dots\dots\dots(3)$$

にて關係づけられる。

今眞の表面反應が一次式によつて起るならば、

$$f(c) = kc \quad \dots\dots\dots(4)$$

であり、

$$c = \frac{c_s}{\frac{k\lambda}{D} + 1} \quad \dots\dots\dots(5)$$

にて示される。故に反應速度は、

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = \frac{kc}{\frac{k\lambda}{D} + 1} \quad \dots\dots\dots(6)$$

にて表はされる。今觀測された反應速度、眞の表面反應の速度及び擴散の速度に就いて之等の逆数を  $r$ ,  $r_s$ ,  $r_d$  とすると (6) 式の關係は

$$r = r_s + r_d \quad \dots\dots\dots(7)$$

の如くなり、表面一次反應の場合には其の反應速度は擴散速度の逆數と眞の表面反應の速度の逆數の和となつて出て來てゐる。

(6) 式の特殊な場合に就いては Tu, Davis 及 Hottel [*Ind. Eng. Chem.*, 26, 749 (1934)] と Damköhler [*Chemie-Ingenieur*, III, S. 413] が認

めてゐる。

今若し表面反應が二次式によつて起るならば

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = \frac{Dc}{\lambda} \left(1 + \frac{a}{2} - \sqrt{1 + \frac{a}{4a^2}}\right) \dots\dots\dots(7)$$

にて表はされる。茲に  $a = \frac{D}{k_2 c_s} = \frac{r_s}{r_d}$  である。

上記の理論は  $\left(\frac{dn}{dt}\right)'$  が表面のどの部分に於いても等しいと云ふ場合即ち擴散に對して表面の凡ての部分が一様である場合に適用される。

多孔質の表面の場合には之に反して種々相違せる  $\lambda$  及び  $r_d$  を有すると考へられるから、斯る場合には直ちに此の理論は適用出来ない。(川北)

## 43. ガス吸着研究の新方法

J. L. Morrison & J. K. Roberts,

*Proc. Roy. Soc.*, [A] 173, 1~13 (1939).

既に Roberts 等に依りタングステン表面に於けるネオンの收容係數が吸着ガス膜によつて敏感に變化することが知られ、ネオンに混在せる微量のガスの吸着がその收容係數の變化より研究せられた。此等の實驗に於ては吸着ガスの分壓は不明であるし、又一定にも保れておらぬ。

著者はこの點を改良してタングステン上に於ける酸素の分壓を一定に維持し且つ理論的に分壓を知つた。2 立のガラス管 B にガスビュートより酸素を入れ、この酸素を B は速る長さ 20.9 種、徑 0.0528 種、の毛管を通して擴散さし太い管に導く。太い管は一方はマクレツオドに、他方はタングステンを經て活性炭に、更に他の一方は活性炭に分流する。活性炭は酸素を吸着せしめネオンのみを回流する。

氣體の流動理論を用ひて酸素分子のネオンガス中の擴散、活性炭表面に於ける酸素吸着の抵抗及び管壁との氣體分子の摩擦を計算して、B 管の酸素の壓力  $\Delta P_1$  なるときネオンの分壓を  $P_2$  としタングステン表面に於ける酸素の分壓  $P$  とすれば  $P/\Delta P_1$  と  $P_2$  の間に一定關係が得られこれより  $P$  を  $\Delta P_1$ ,  $P_2$  關して求めることが出来る。この時  $P$  は  $2 \times 10^{-9}$  より  $7.5 \times 10^{-6}$  mmHg が得られる。

300° に於けるネオンのタングステン表面への收容係數は 0.057 である。このとき極微量の酸素が吸着せられると  $a_1 = 0.226$  になる。酸素量が多いと收容係數は更に大になる。 $a_1 = 0.226$  に相當する吸着膜は安

定で1100°K に熱する迄は 蒸発しない。蒸発すると  $\alpha r = 0.177$  になる。  $\alpha r = 0.177$  に相當する膜は更に 1700°K になる迄は  $\alpha r$  の値は變らないのでこの膜は吸着の際に解離した原子狀酸素の吸着膜と考へられる。この吸着膜はダングステン表面を完全に蔽ふのではなく全體の 8% に相當する孤立した穴や間隙を有してゐる。この穴は分子吸着力が大でこれに分子が吸着せられると  $\alpha r = 0.226$  になると考へられる。壓力が更に高まるとこの吸着層の上に更に吸着が起る。原子狀吸着酸素膜の上に於ける分子狀酸素の幾何的排列を考へると一分子の周圍に四つの空位置が生ずる。それより  $\theta = 0.5 \times \frac{\alpha r - 0.226}{0.36 - 0.226}$  が成立つ。この關係と 1938 年に Roberts により發表された吸着理論式より得られる關係とがよく一致する。以上より水素吸着膜の場合と同様に酸素の吸着熱は初めは 140 kcal/mol 附近と考へられ、これに續く酸素の吸着熱は更に低い。

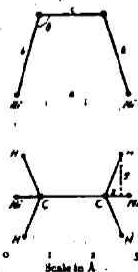
吸着層の下層が出来た後この上に吸着する粒子の平均生命  $\tau$  は  $\frac{a}{\rho} \tau = 2.2$  秒なる理論の結果より  $\frac{a}{\rho} < 1$  なる故に  $\tau$  は 2 秒より大と考へられる。(a は吸集係数,  $\rho$  は表面の粗を表す常數) (石川)

#### 44. ニッケル上へのオレフィンの化學吸着

G. H. Twigg and E. K. Rideal,

*Trans. Farad. Soc.*, 36, 533~7 (1940).

重水素との交換反應の研究より、著者はオレフィンとは二重結合を開いて 2 つの Ni 原子へ吸着されて反應が進むと考へた。エチレン及び高級オレフィンが此の方法で Ni 表面に吸着される状態を計算して見るのも興味がある。



上圖(側面圖)の如き吸着に於て、各結合の距離を  $a$  (Ni-C)  $\approx 2.47 \text{ \AA}$ ,  $b$  (Ni-C)  $= 1.82 \text{ \AA}$ ,  $c$  (C-C)  $= 1.52 \text{ \AA}$  として  $\theta$  を計算すると  $\theta = 105^\circ 4'$  となり、正四面體角  $109^\circ 28'$  より少し小さい。

觸媒原子の間の距離はその活性度の決定に重要な役割を有する様に思はれる。又觸媒の活性化は恐らく表面積の増加ばかりでなく、原子間隔の變更にもよるであらう。今の吸着の際に結合が四面體角を變へないとす

ると Ni 原子の間隔は  $2.73 \text{ \AA}$  とならなければならぬ。此の距離は觸媒の配置の極大値と考へられる。水素添加に活性を示す觸媒は原子間隔が  $2.47 \sim 2.54 \text{ \AA}$  (Fe, Ni, Co, Cu) 及び  $2.7 \sim 2.8 \text{ \AA}$  (Pt, Pd) のものである。後者即ち最大距離に近い間隔を有するものはその結晶格子の形が重要となり、面心立方格子を有するものゝみが活性である。前者に屬するものゝ面心立方格子のものは一層活性が強い。

バラ水素轉移に活性なる W 觸媒が、エチレンの水素添加に不活性であつたと云ふ事實も、W 觸媒原子の配置が不適當なためと思はれる。

次に隣接せる吸着分子の間の作用を考へる。下圖(平面圖)に於て  $d$  (C-H)  $= 1.09 \text{ \AA}$  として計算すると  $x = 0.36$ ,  $y = 0.89 \text{ \AA}$  となる。H-原子の半径を  $0.78 \text{ \AA}$  として、Ni の 111 及び 110 平面について吸着せるエチレン分子の間の作用を考へると、111 平面では若干の作用があり、從つてエチレンが全表面を蔽ふ事は妨害されるが、110 平面では隣接せる吸着分子間には作用はなく、又實驗的にも示された如く、全表面はエチレンで蔽はれる。

エチレンにメチル基が置換されると、吸着分子間の作用は非常に大となる。CH<sub>3</sub> 基の直径を  $3.06 \text{ \AA}$  と考へると、110 平面でさへも全表面は蔽はれない様になる。此の事により、置換されたエチレンは、エチレン自身よりも吸着される量は少く、全表面は蔽はれず、從つて  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$  なる平衡が起り得る様な裸表面を有する。

オレフィンと重水素との交換反應に伴つて起る水素重水素平衡は、トリメチルエチレンの場合はエチレンの場合よりも急速に進むが、之は裸表面の存在を示す。イソブテンも同様な現象を示す。(長谷川)

#### 45. 累積分子層の接觸角

J. J. Bikerman, *Trans. Farad. Soc.*,

36, 412~7 (1940).

固體平面板に分子層を重ねて所謂累積分子層 (Built-up multilayers) をつくる時、之に三種類ある事が知られて居る。即ち、(1) X 膜: 固體平面板を液中に押込む時のみ附着するもの、(2) Y 膜: 平面板を押込む時も引上げる時にも出来るもの、(3) Z 膜: 引上げる時のみ出来るもの、の三種である。

著者は前報に於て [*Proc. Roy. Soc.*, 170 [A], 130

(1939)] この三種の分子層の出来方と、その表面の水に対する“濡れ方”(Wettability)との関係に就て論じた、即ち濡れ方が強くなるに従つて、 $X \rightarrow Y \rightarrow Z$ と分子層の出来方が變つて行くと言ふのである。そしてこの濡れ方の程度を表すのに  $W \tan \alpha$  なる量が用ひられる事を示した。W は分子膜面に置いた水滴の重量で、 $\alpha$  はその接触角である。

本報文に於ては、更に進んで、接触角  $\theta$  が  $94^\circ$  を超過すれば X 膜、 $\theta$  が  $80 \sim 92^\circ$  の範囲では Y 膜、 $\theta$  がこれ以下に於ては Z 膜が出来る事を指摘して居る。

先づ、この実験の基準となる接触角の測定法が問題となる。處が Ba-stearate 等の 38 分子層上に水滴を置いて見るとその接触角は 30 分間に  $90^\circ$  が  $42^\circ$  迄次第に減少して行くのである。又、Octadecyl acetate 膜の様な接触角の大きな場合には、この上においた水滴の蒸発は比較的小さいが Octadecyl amine の様な親水性の膜の場合には水滴は直ちに消散して下ふ。これは水が膜内に透過し横にも容易に擴る爲であると思はれる。

斯の様に接触角は一定状態を示さないで測定が困難となるが水滴が最初に占めた位置に環状の痕跡が残る。そこで著者はこの環の直径  $d_0$  から接触角  $\theta$  を近似的に計算する理論を考へたのである。

平板状の水滴が小さい時には、大體球状を呈すると假定するとその底面の直径  $d_0$  は次の如く與えられる。

$$d_0 = 2R \sin \theta \dots\dots\dots (1)$$

但し R はこの球の半径である。又この水滴の體積 V を求め上の式と組合すと

$$\frac{d_0^3}{V} = \frac{24 \sin^3 \theta}{\pi (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \dots\dots\dots (2)$$

従て  $d_0$  と V とを實測して、 $\theta$  を計算出来るわけである。この理論は V が大きい程誤差が大となるから種々の V に対する  $\theta$  を求め  $V=0$  の場合を外挿法で求める事にしたのである。

斯の様な計算の結果、X, Y, Z 膜が出来る時の  $\theta$  の範囲が、前述の様な傾向を示す事を知つたのである。

Langmuir に依れば分子膜上の水滴の示す接触角は一番表面の原子層(例へば  $-CH_3$  或は  $-CO_2H$  等)のみに關係するもので、膜の物質に依て接触角の相異なるのは分子の方向の反轉が起る爲であると想像さ

れて居るが、著者の前報の実験に示す様に、累積分子層が一定構造を有しないと云ふ事を事實とすれば、接触角は水と各分子全體に關するもので原子層のみの性質とは思はれない。(後藤)

#### 46. 二重層の厚さと運動電氣的荷電密度

A. J. Ham and E. D. M. Dean,

Trans. Farad. Soc., 36, 52-7 (1940).

Gouy 説によればコロイド粒子表面の運動電氣的荷電密度( $\sigma$ )と運動電壓( $\zeta$ )とは二重層の厚さ( $1/\kappa$ , 即ち Debye-Hückel 説の特種項)によつて關係づけられてゐる。Henry は Smoluchowski 式を補正し電氣泳動速度( $u$ )と  $\zeta$  との關係式として

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{K} \cdot \frac{1}{f(\kappa a)} \dots\dots\dots (1)$$

とした。 $\eta$ , K は夫々媒質の粘度係数及び透電恒数であり、 $a$  は粒子の半径である。又  $u$  と  $\sigma$  との關係式として

$$u = \frac{\sigma a}{\eta(1+\kappa a)} \cdot f(\kappa a) \dots\dots\dots (2)$$

を得てゐる。一般にゾルに電解質を添加すれば  $\zeta$  は徐々に減少し、 $\sigma$  は急激に増加する事が知られてゐる。又一定の pH にて  $u$  及び  $\zeta$  は極小値が得られるが、 $\sigma$  は常に増加する。これは (1) (2) 式より考へ  $\zeta$  の減少は主として  $u$  の減少に支配され、 $\sigma$  の増加は二重層の厚さ ( $1/\kappa$ ) の急激な減少によると思はれるが、かゝる事の物理的意味は不明である。こゝでは  $1/\kappa$  が略々一定なる際の  $\zeta$  と  $\sigma$  との變化を検した。

實驗として、アルコール凝縮法により分散した octadecane 分散體の泳動度を界面移動法を用ひて測定し、その際一定水素イオン濃度 (pH=5),  $25^\circ C$  に於ける種々の濃度 ( $1 \sim 0.0001$  モル) の NaCl, BaCl<sub>2</sub> 及 LaCl<sub>3</sub> 添加の影響を検した。 $u$  の測定値より (1) 及 (2) 式により  $\zeta$  及  $\sigma$  を計算し、 $1/\kappa$  は Debye-Hückel 式より求めた。

その結果、電解質の濃度の増加に従ひ陽極への泳動度  $u$  は徐々に減少するが 0 とならず對數的に一定値に近づき、その値は Na<sup>+</sup> にて 4.0, Ba<sup>++</sup> にて 1.3, La<sup>+++</sup> にて 0.6 の如く添加した陽イオンの原子價により異なる。又  $\zeta$  も次第に減少し一定値に近づくが、 $\sigma$  は急に増加する。尙、この際  $1/\kappa$  は  $10^{-6} cm$  より  $10^{-8} cm$  に急に減少するので、これが  $\sigma$  の増

加の原因であらう。

次に 0.01 モル NaCl を添加して  $1/\kappa$  を略々一定 ( $3 \times 10^{-7}$  cm) に保ち、種々の濃度の  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  を添加したるに、 $\kappa$  が減少し、 $\sigma$  と  $\zeta$  とが共に減少する結果となつた。但し  $\text{BaCl}_2$  添加の際、 $1/\kappa$  が 10% 減少すると  $\sigma$  は前の如く増加する。かゝる  $\sigma$  と  $\zeta$  とが共に減少する事は二重層の新しい構造 (Stern 説) より期待されるもので、 $\sigma$  が増加し  $\zeta$  が減少する事は物理的に不合理にて、これは單に  $1/\kappa$  に Gouy の値を用いた爲に起る数値的な誤り (算計上の誤差) であらう。従つて多分電解質添加による二重層の厚さの減少は Gouy 説に従ふ如く急激なものでないと思はれる。(水渡)

#### 47. 流動電位と表面傳導度

A. J. Rutgers, *Trans. Farad. Soc.*,  
36, 69—80 (1940).

透電恒数  $D$ , 比電氣傳導度  $\sigma$ , 粘度  $\eta$  なる液體を半径  $r_1$ , 長さ  $l$  なる毛細管中  $P$  なる水壓にて流す際に兩端に生ずる流動電位  $E_1$  は所謂 Helmholtz-Smoluchowski 式

$$\frac{E_1}{P} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta\sigma} \quad (1)$$

で與へられる。これを導くに、單位時間に液の流れにより運ばれる電氣量

$$I_1 = -D\zeta r_1^2 \frac{P}{4\eta l} \quad (2)$$

と毛細管の兩端に生じた電位差  $E_1$  の爲による液中の傳導電流の強さ

$$I_2 = \sigma \frac{E_1}{l} \pi r_1^2 \quad (3)$$

とが定常状態にて等しい ( $I_1 + I_2 = 0$ ) とした。

實際に少量の電解質 (濃度  $c$ ) を含む水溶液の流動電位の測定結果よりして得た  $\zeta$ - $c$  曲線はその理論曲線と一致しない。その原因として考慮すべきものは、毛細管内の比電氣傳導度 ( $\sigma$ ) の他に表面傳導がある。これは溶液の濃度が低く毛細管が細い場合により必要である。今液体内の比電氣傳導度を  $\sigma_0$ , 比表面傳導度を  $\sigma_w$  とすれば (3) 式の代りに

$$I_2 = \frac{E_1}{P} (\sigma_0 \pi r_1^2 + \sigma_w 2\pi r_1) \quad (4)$$

とすべきで、従つて (1) 式は

$$\frac{E_1}{P} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta\sigma_0} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2\sigma_w}{r_1\sigma_0}} \quad (5)$$

即

$$\zeta = \zeta_1 \left( 1 + \frac{2\sigma_w}{r_1\sigma_0} \right) \quad (6)$$

$$\zeta_1 = \frac{4\pi\eta}{D} \sigma_0 \cdot \frac{E_1}{P} \quad (7)$$

となる。依つて眞の  $\zeta$  値は見かけの値  $\zeta_1$  に 1 より大きな補正項  $\left( 1 + \frac{2\sigma_w}{r_1\sigma_0} \right)$  を來すべきで、この項は  $\sigma_0$  が小即ち水が純なる程大きい。又 (7) 式により解る如く  $E_1$  の測定値より出した見かけの運動電位  $\zeta_1 = \left( \frac{\zeta}{1 + \frac{2\sigma_w}{r_1\sigma_0}} \right)$  は毛細管の半径  $r_1$  に關係し、半径が小

なる程小となる。今半径の異なる毛細管 ( $r_1, r_2$ ) に就いて夫々  $\zeta_1, \zeta_2$  を出せば

$$\sigma_w = \frac{\zeta_2 - \zeta_1}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}} \cdot \frac{\sigma_0}{2} \quad (8)$$

及

$$\zeta = \zeta_2 \zeta_1 \frac{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}} \quad (9)$$

により、表面傳導度及び眞の  $\zeta$  電位が得られる。

次に Poisson 方程式と Boltzmann 方程式とを結びつける事により  $\zeta$  と擴散層の荷電  $\theta$  との關係式が得られる。25°C にて

$$\log \theta = 4.25 - \frac{Z_+ \zeta}{118} + \frac{1}{2} \log c \quad (10)$$

( $c$  in mol/l.,  $\zeta$  in mV)

となり擴散層の厚さ  $d$  は

$$d = -\frac{D\zeta}{4\pi\theta} \quad (11)$$

で表はされる。

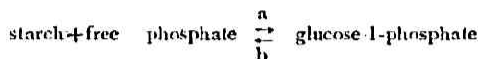
實驗として新らしく考案した装置を用ひ、種々の濃度の  $\text{KCl}$  ( $0 \sim 400 \times 10^{-6}$  mol/l.),  $\text{HCl}$  ( $0 \sim 200 \times 10^{-6}$  mol/l.),  $\text{CaCl}_2$  ( $0 \sim 100 \times 10^{-6}$  mol/l.) 及  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $0 \sim 0.3 \times 10^{-6}$  mol/l.) の溶液に就き三種の毛細管 ( $r = 0.01058, 0.02293, 0.03982$  cm) にて流動電位を測定した。各二種の毛細管についての結果より (9) 式より  $\zeta$  を求めたのに夫々一致し、 $\zeta$ - $c$  曲線は  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  にて略同一となつた。又  $\theta$  及び  $d$  を計算したるに濃度の増加と共に  $\theta$  は増加し、 $d$  は減少するを見た。

要するに、種々の太さの毛細管の流動電位の測定

より眞の電位及び二重層の荷電、厚さを求める事を述べた。(水渡)

#### 48. Glucose-1-Phosphate より澱粉の 酵素的合成

C. H. Hanes, *Nature*, 145, 348~9 (1940).



なる反応を純粹に行はしめる酵素作用が明にされた。此反応を起す酵素は多くの植物の葉、根及莖に分布してゐる phosphorylase であつて、最も適当な酵素源としては、馬鈴薯の組織のジュスであつて容易に單離精製することが出来る。此反應に對應して、動物體に於ては澱粉の代りにグリコゲンと變るだけで、肝臓、筋肉及酵母中の酵素 phosphorylase に依つて、前記の反應と同様可逆反應が純粹に取り出されることが数名の研究者に依つて昨年明かにされたのである。

さて前述の反應に於ては、どちらから進行しやうとも、遊離磷酸鹽の glucose-1-phosphate に對する比は、 $\text{PH}$  に依つて定まる或一定値、例へば、 $\text{PH}=5.4$  に於ては遊離磷酸鹽は 90%、 $\text{PH}=6.4$  に於ては 83% に於て平衡に達する。平衡は澱粉の附加量が相當多量であつても、測定に掛るだけの影響がないが、澱粉の存在は  $b$  の方向への反應速度に著しく影響を與へる、澱粉を附加しない時は著しい誘導期間がある(遊離磷酸鹽の分離及澱粉の合成何れに於ても)。所が小量の澱粉の附加に依つて初期速度は 15 倍と成り、誘導期間は消滅する。1cc. の液に對し 2mg の澱粉を附加し  $\text{M}/100$  glucose-1-phosphate より反應せしめる時、約 2 時間で平衡に達する。逆に  $\text{M}/100$  starch より出發しても同様の時間で平衡に達する。多糖類の收量は遊離された磷酸鹽の量から計算したものと一致し、酵素中の乾燥物質の重量の二十倍に達する。合成澱粉の精製に於ける困難な點は酵素よりの蛋白質との分離である。寫眞は斯くして得られた合成澱粉の顆粒を示すもので、左はヨードで染めてないもの、右はヨードで染めてあつて、液中に浮遊する蛋白質が青色の澱粉凝結物にくっついて出て来る。合成澱粉の最大顆粒は徑  $6-8 \mu$  である。

各種の觀察の結果、合成澱粉は天然澱粉に殆んど等しい。唯見分けのつく點は物理的性質であつて、合成澱粉は普通の比較的大顆粒の天然澱粉に比して溶



染色せず  $\text{I}_2$  で染色す  $\times 145$

解に對する抵抗がより大であり、又更に早く retrograde する(戻る)最後に精製試料の特性の二三を附記する。 $[\alpha]_D^{20} = +200-206^\circ$  (水中);  $+152-159^\circ$  (5%  $\text{NaOH}$  中); 還元力(銅試薬に依る)加水分解前、葡萄糖の還元力の 1% 以下、2.5 時間、 $100^\circ\text{C}$  に於て  $\text{N-HCl}$  にて加水分解すれば、99% 葡萄糖に轉化する;  $\text{N}_2$  含有量 = 0.05~0.5%;  $\text{P}$  含有量 = 0.05%

(小野)

#### 49. オルガノゾルの製法

A. A. Vernon & H. A. Nelson

*J. Phys. Chem.*, 44, 12~21; 22~5 (1940).

有機物質を分散媒とするコロイド即ちオルガノゾルの一般的製法に關する文獻は極めて少ない。堀場、小田切、清田の日本特許 101,948 (1933) を始め數種類を數へるに過ぎない。その中 Gorbowski (1903) 及び Guthrie (1902) の方法に倣つてメチルアルコールベンゼン、エーテルチオキサン及びアセトン中に種々の金屬を化學的に分散させて見た。

方法は、金屬鹽を先づエーテルやアセトンに飽和させて之を夫々の溶媒に溶かした後、種々の還元剤(ヒドラチン、鹽化第一錫、タンニン、糖、水素)に依て還元するのであるが、金屬鹽の溶解度の關係から餘り濃厚なものは得られない。又單にそれを還元した丈では一時的にオルガノゾルが出来る丈で、一般に不安定なものしか得られない。そこで安定剤として、コロジオンゴムを用いた。アルコール、アセトン、チオキサンには前の方がよく、ベンゼンやエーテルには後者の方がよい。

分散質としての金屬は  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Cd}$ , 等で、夫々各個の場合に就いて觀察された結果が述べられて居る。

(後藤)